

⑪ 公開特許公報(A) 平4-94110

⑫ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)3月26日

H 01 G 9/02
C 08 G 61/12
H 01 G 9/243 3 1
NL J7924-5E
8215-4J
7924-5E

A

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑭ 発明の名称 固体電解コンデンサの製造方法

⑮ 特 願 平2-211929

⑯ 出 願 平2(1990)8月9日

⑰ 発 明 者 佐 藤 正 春 大阪府泉南郡阪南町鳥取538-65
 ⑰ 発 明 者 今 西 邦 彦 和歌山県和歌山市西浜1450
 ⑰ 発 明 者 安 田 裕 大阪府貝塚市津田北町9-18
 ⑱ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
 ⑲ 代 理 人 弁 理 士 井 出 直 孝

明 細 書

1. 発明の名称

固体電解コンデンサの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 金属表面に形成された被膜状の酸化物を誘電体とし導電性高分子化合物を固体電解質とする固体電解コンデンサの製造方法において、

有機酸の遷移金属塩からなる酸化剤であって粘度が100センチポイズ以下の溶液を前記誘電体の表面に導入し、しかる後に前記誘電体上で芳香族化合物を酸化重合させ前記固体電解質を形成することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

2. 前記有機酸が芳香族スルホン酸または置換芳香族スルホン酸である請求項1記載の固体電解コンデンサの製造方法。

3. 前記遷移金属塩が第二鉄塩または第二銅塩である請求項1または2記載の固体電解コンデンサの製造方法。

4. 前記芳香族化合物がピロールまたはその誘導体である請求項1ないし3のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

5. 前記芳香族化合物を気相で前記酸化剤と接触させる請求項1ないし4のいずれかに記載の固体電解コンデンサの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は導電性高分子化合物を固体電解質とする固体電解コンデンサの製造に利用する。特に、化学酸化重合により合成した導電性高分子化合物を固体電解質とし、高周波特性に優れ、容量達成率の高い固体電解コンデンサの製造方法に関する。

ここで「高周波特性」とは、固体電解コンデンサの高周波(例えば1~10MHzの範囲で設定した値)における等価回路を容量値Cの理想的なコンデンサと抵抗値Rの抵抗との直列回路で表すとき(第2図参照)、R/Cをいい、この値が小さいほど特性が良好である。

また「容量達成率」とはマイクロなポア（孔）が多数形成された誘電体の全表面積に対し、実際にその誘電体と固体電解質とが接触している面積の割合を百分率で表示する値をいう。

〔概要〕

被膜形成された金属酸化物を誘電体とし導電性高分子化合物を固体電解質とする固体電解コンデンサの製造方法において、

固体電解質を形成するために誘電体の表面に導入する酸化剤溶液として粘度の小さい（100センチポイズ以下）遷移金属塩溶液を用い、誘電体の表面上で芳香族化合物を酸化重合させ前記固体電解質を形成することにより、

高周波特性および容量達成率を改善するものである。

〔従来の技術〕

近年、科学の進歩にともなって電子機器の小型化および信頼性向上が求められており、デジタル機器の発展にともない、コンデンサの分野においても高周波領域まで良好な特性を有し、しかも信

頼性の優れた大容量コンデンサへの要求が高まっている。このような要求に対し、従来より開発されている固体電解コンデンサは大容量で、しかも電解質が固体であるために信頼性にも優れているが、固体電解質の導電率が未だ不十分であり、高周波特性が十分に得られていない。

通常、固体電解コンデンサはタンタル、アルミニウム等の被膜形成金属の多孔質成形体を第一の電極（陽極）とし、その表面酸化被膜を誘電体とし、さらに二酸化マンガンを、7, 7', 8, 8'-テトラシアノキノジメタン錯塩等の固体電解質を第二の電極（陰極）の一部とする構造を有している。この場合に、固体電解質には多孔質成形体内部の誘電体全面と電極リード間を電気的に接続する機能と、誘電体被膜の欠陥に起因する電氣的短絡を修復する機能とが必要とされる。その結果、導電率が高いが誘電体修復機能のない金属は固体電解質として使用できず、短絡電流による発熱等によって絶縁体に転移する二酸化マンガなどが用いられてきた。しかし、従来用いられている固体

電解質は導電率が不十分であり、しかもこれを複雑な形状の多孔質成形体の細孔内部に完全に充填する技術も完成されているとは言い難かった。

一方、高分子の分野においても新しい材料の開発が進み、その結果ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリピロール等の共役系ポリマーフィルム、あるいはこれに電子供与性や電子吸引性化合物（ドーパント）を添加（ドーピング）した導電性高分子がこれまでに開発されている。この中で、特にポリピロール等の芳香族系導電性高分子は高導電性で、その経時安定性も良好であるから、これを固体電解質とする固体電解コンデンサが提案されている。例えば特開昭60-37114号公報にはドーブした複素五員環式化合物重合体を固体電解質とする固体電解コンデンサが開示されている。

ポリピロールの合成法としては電解重合法、酸化剤を用いる化学酸化重合法、ピロールのジハロゲン化物誘導体のグリニャール反応による方法等が知られている。ポリピロールの導電性は、その合成方法にもよるが化学酸化重合法により合成し

た物で数十～数百S/cm、電解重合法により合成した物で数百S/cmであり、従来の固体電解質である二酸化マンガに比べて著しく高い。電解コンデンサの高周波領域での特性は電解質の導電率に依存して向上することから、ポリピロールがコンデンサの固体電解質として有利に利用できるものと考えられる。

電解重合で得られるポリピロール等の芳香族系高分子化合物は電解重合時に用いる溶媒および支持電解質の種類あるいは濃度等の重合条件を適当に選択することにより、電解コンデンサ用固体電解質に要求される耐熱性および導電率を満足するものが得られる。しかしながら、絶縁性である金属酸化被膜上で電解重合を行わさせるにはかなりの困難を伴う。しかも多孔質成形体ではその細孔内部にまでポリピロールを充填することは困難であり、これが可能な場合でも非常に複雑かつ煩雑な操作が必要となる。

〔発明が解決しようとする課題〕

このように電解重合法は諸特性に優れたポリピ

ロールが得られるものの固体電解コンデンサを構成する多孔質体の細孔内部への充填に際し、煩雑な操作を必要とする。したがって、ポリピロールは電解コンデンサの固体電解質として非常に有用であることが期待されているが、未だその性能を十分に生かして高周波領域まで良好な特性を有し、しかも容量達成率の高い電解コンデンサが開発されるに至っていない。

本発明の目的は良好な高周波特性を有し、しかも容量達成率の高い固体電解コンデンサの製造方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは前記の課題を解決するため、種々の検討を行った。その結果、固体電解質をして優れた性能を有した導電性高分子を簡便な手段により被膜形成金属の多孔質成形体の細孔内部に充填する固体電解コンデンサの固体電解質の形成方法を見だし、本発明に至った。

すなわち、被膜形成金属の多孔質成形体の表面酸化物を誘電体とし、導電性高分子化合物を固体

電解質とする電解コンデンサの製造方法において、前記多孔質成形体の誘電体上に有機酸の遷移金属塩からなる酸化剤の溶液であってその粘度が100センチポイズ以下のものを導入し、しかる後に、前記多孔質成形体の誘電体上で芳香族化合物を化学酸化重合させることにより、前記固体電解質を形成することを特徴とする。

本発明者らは酸化剤を種々検討した結果、粘度が100センチポイズを超える酸化剤溶液を多孔質成形体に導入しようとしても、多孔質成形体の細孔内部にまで酸化剤を含浸することができないため、導電性高分子も細孔内部を十分に充填できないことに気づいた。この結果、容量達成率が上がらず、また高周波特性も良好なものが得られないことが判明した。一方、酸化剤溶液の粘度を100センチポイズ以下にした場合には、多孔質成形体の細孔内部にまでより確実に導電性高分子を充填できることがわかった。このため高周波領域まで良好な特性を有し、しかも容量達成率の高い固体電解コンデンサを得ることができた。

本発明における酸化剤とは遷移金属塩単独または遷移金属塩を適当な溶媒で溶解させた溶液等が挙げられるが、数ある酸化剤の中で特に、有機塩の遷移金属塩が優れた効果をもたらすことがわかった。

本発明の酸化剤のアニオンとしては、スルホン酸イオン、有機硫酸イオン、カルボン酸イオン、有機リン酸イオン等が、使用可能であり、特に芳香族スルホン酸イオンおよび置換芳香族スルホン酸イオンが好ましい。これらの例としてはエチルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、スチレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、 α -メチルナフタレンスルホン酸、ブチルナフタレンスルホン酸、ジフェニルエーテルスルホン酸、ドデシルジフェニルエーテルスルホン酸、ニトロベンゼンスルホン酸、およびこれらのホルマリン縮合物やポリスチレンスルホン酸等がある。

本発明における被膜形成金属はタンタル、アルミニウム、ニオブ等が挙げられ、中でもタンタル、アルミニウムが好ましい。また、これら金属の多

孔質成形体とは、成形体外周表面積に比べて比表面積を増大したタイプの成形体と定義され、例えばタンタルの場合には微粉焼結体、アルミニウムの場合にはエッチング箔等がある。本発明では上記の多孔質成形体の形状、大きさ等は特に限定されない。本発明の芳香族化合物としてはピロール、チオフェン、ベンゼンおよびその誘導体が挙げられ、特に、高導電性のピロールおよびその誘導体が望ましい。

本発明の方法において、誘電体表面上に酸化剤を導入する方法としては種々の方法が採用できるが、好ましくは誘電体表面上に酸化剤の溶液を塗布するか、または酸化剤溶液中に浸漬することにより行う。

本発明における芳香族化合物を化学酸化重合する方法については種々の方法が利用できる。例えば、酸化剤を導入した多孔質成形体を芳香族化合物雰囲気中にさらし重合する方法あるいは、多孔質成形体を芳香族化合物溶液に浸漬する方法などが挙げられる。多孔質成形体を芳香族化合物溶液に

含浸する場合にも溶液の粘度は低い方が好ましく、例えば100センチポイズ以下、さらに好ましくは20センチポイズ以下のものを選ぶ。粘度が100センチポイズを超える芳香族化合物溶液に多孔質成形体を浸漬すると、多孔質細孔内部にまで溶液が浸入しないため、導電性高分子を十分に形成できない。このため、容量達成率が上がらず、高周波特性も良好なものが得られない。芳香族化合物の粘度が100センチポイズ以下、特に20センチポイズ以下のものを選ぶと、多孔質成形体の細孔内部にまで導電性高分子を充填できるので、高周波領域まで良好な特性を有し、しかも容量達成率の高い固体電解コンデンサを得られる。

本発明を実施することにより得られる電解コンデンサは、先に述べたように導電性高分子が均一に多孔質成形体の誘電体表面を被覆するため、従来の導電性高分子を用いたコンデンサに比べ、容量達成率が高く、高周波特性の優れる利点を有している。

ばAgペースト)の電極5を取付ける。電極5と固体電解質の層3との間には接触を良好に保持するためにグラファイト層4を用いることができる。電極リード6および7が取付けられる。

第2図にこの構造の固体電解コンデンサの高周波(1~10MHzの間の適当な値を設定する)における電氣的等価回路を示す。誘電体薄膜の絶縁特性(あるいは漏れ電流特性)はよいので並列抵抗 R' はほとんど無視でき、静電容量値Cの理想的なコンデンサと抵抗値Rの抵抗器との直列回路となる。ここで「高周波特性」とは R/C をいう。この値が小さいほど特性が良いことになる。

また、第1図のような構造で固体電解質の層3はポアの必ずしも最先端まで入り込まず、誘電体薄膜2の表面の全部に接触することはできない。ここで「容量達成率」とは、誘電体薄膜2の全表面積に対する固体電解質が実際に接触している面積の割合を百分率で示した値をいう。

第3図は本発明の固体電解コンデンサの製造方法の全体構成の一例を示す。アルミニウム箔をエ

〔作用〕

本発明の酸化剤、すなわち、有機酸の遷移金属塩からなる酸化剤の低粘度溶液を用いることにより、被膜形成金属多孔質成形体の誘電体表面に酸化剤を導入する際に、多孔質成形体の細孔内部にまで酸化剤を含浸できるため、細孔内部にまで、導電性高分子を形成することができる。このため、固体電解コンデンサの容量達成率および高周波特性を向上させることが可能となる。

〔実施例〕

第1図は本発明実施例により製作される固体電解コンデンサの断面構造を模式的に示す図である。陽極となる金属(この例ではAl)箔1の表面にエッチングを施し、ミクロなポアを多数形成してその表面積を大きくする。この表面のポア壁面に沿って金属酸化物(この例では Al_2O_3)の誘電体薄膜2を形成する。この誘電体薄膜2の表面に本発明の主題である固体電解質の層3をそのポアの奥深くまで入り込むように形成する。この固体電解質の層3の反対面に陰極となる金属(例え

はAgペースト)の電極5を取付ける。電極5と固体電解質の層3との間には接触を良好に保持するためにグラファイト層4を用いることができる。電極リード6および7が取付けられる。

第2図にこの構造の固体電解コンデンサの高周波(1~10MHzの間の適当な値を設定する)における電氣的等価回路を示す。誘電体薄膜の絶縁特性(あるいは漏れ電流特性)はよいので並列抵抗 R' はほとんど無視でき、静電容量値Cの理想的なコンデンサと抵抗値Rの抵抗器との直列回路となる。ここで「高周波特性」とは R/C をいう。この値が小さいほど特性が良いことになる。

また、第1図のような構造で固体電解質の層3はポアの必ずしも最先端まで入り込まず、誘電体薄膜2の表面の全部に接触することはできない。ここで「容量達成率」とは、誘電体薄膜2の全表面積に対する固体電解質が実際に接触している面積の割合を百分率で示した値をいう。

実施例1

直径5mm、高さ5mmの円柱状のタンタル微粉焼結体ペレット(空隙率50%)を硝酸水溶液中で100Vで陽極酸化し、洗浄および乾燥後このペレットを室温で20%ドデシルベンゼンスルホン酸

鉄(Ⅲ)メタノール溶液(粘度18センチポイズ)に浸漬し、乾燥させる。その後、25℃でピロールの飽和蒸気に晒し、ピロールを重合させる。5時間重合したところ空隙がポリピロールで充填されたペレットが得られた。

次に、このペレット表面のポリピロールから銀ペーストを用いてリードを引き出し、エポキシ樹脂で外装してコンデンサを完成させた。得られたコンデンサは120Hzにおいて静電容量4.6 μ F、容量達成率95%、損失角の正接($\tan \delta$)は0.01であった。

実施例2

エッチングしたアルミ箔をほう酸アンモニウム中で100 Vで電解酸化し、洗浄および乾燥後、このアルミ箔を室温で10%ドデシルベンゼンスルホン酸鉄(Ⅲ)メタノール溶液(粘度15センチポイズ)に浸漬し、乾燥させる。その後、25℃でピロールの飽和蒸気に晒し、ピロールを重合させる。3時間重合したところ、表面がポリピロールで覆われたアルミ箔が得られた。

次に、このペレット表面のポリピロールから銀ペーストを用いてリードを引き出し、エポキシ樹脂で外装してコンデンサを完成させた。得られたコンデンサは120Hzにおいて静電容量1.9 μ F、容量達成率95%、損失角の正接($\tan \delta$)は0.009であった。

比較例1

エッチングしたアルミ箔をほう酸アンモニウム中で100 Vで電解酸化し、洗浄および乾燥後、このアルミ箔をPEG400で粘度を150センチポイズに調製した10%ドデシルベンゼンスルホン酸鉄(Ⅲ)メタノール溶液に浸漬し、乾燥させる。その後、25℃でピロールの飽和蒸気に晒し、ピロールを重合させる。3時間重合したところ、表面がポリピロールで覆われたアルミ箔が得られた。

次に、このペレット表面のポリピロールから銀ペーストを用いてリードを引き出し、エポキシ樹脂で外装してコンデンサを完成させた。得られたコンデンサは120Hzにおいて静電容量1.2 μ F、容量達成率60%、損失角の正接($\tan \delta$)は0.008

であった。

〔発明の効果〕

以上のように本発明を実施することにより、良好な周波数特性を有し、しかも容量達成率の高い大容量コンデンサ電解コンデンサを容易に製造できるので、工業的価値がある。

1…金属箔、2…誘電体薄膜、3…固体電解質の層、4…グラファイト層、5…電極、6、7…電極リード。

特許出願人 花 王 株 式 会 社

代理人 弁理士 井 出 直 孝

4. 図面の簡単な説明

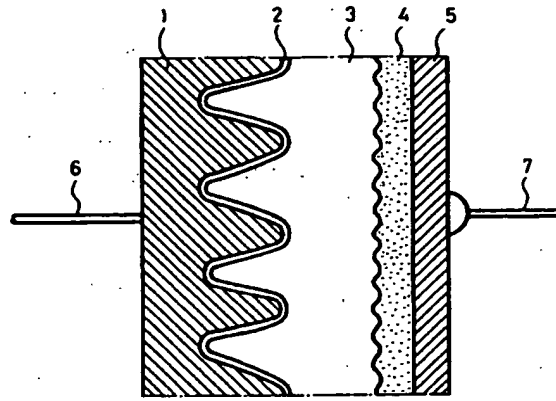
第1図は本発明実施例により製作される固体電解コンデンサの断面構造を模式的に示す図。

第2図は固体電解コンデンサの高周波における電氣的等価回路図。

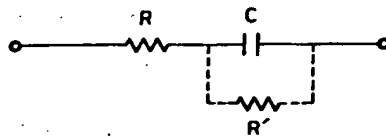
第3図は本発明の固体電解コンデンサの製造方法の全体構成の一例を示す図。

第4図は電解質を形成するために酸化剤と気相のピロールとを接触させて行う例についてその操作ステップを示す図。

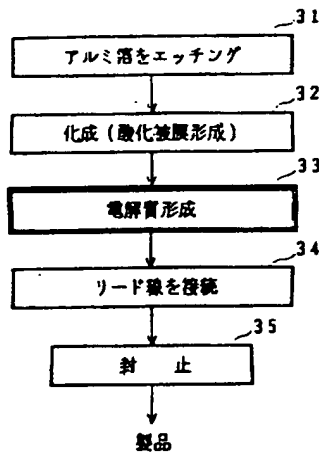
第5図は電解質を形成するために酸化剤と液相のピロールとを接触させて行う例についてその操作ステップを示す図。



第 1 図

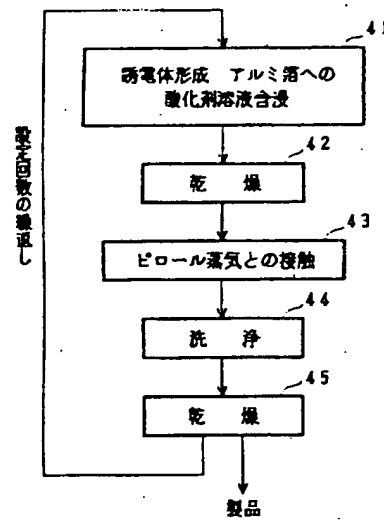


第 2 図



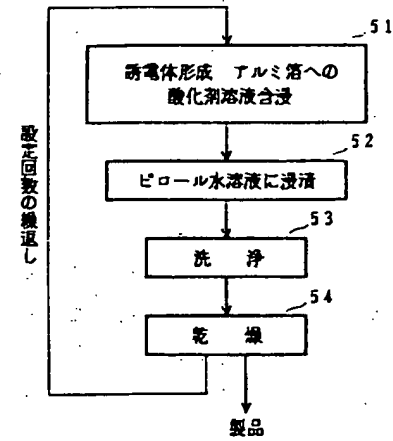
(実施例方法)

第 3 図



(電解質形成第一実施例)

第 4 図



(電解質形成第二実施例)

第 5 図